

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034967

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl. C09J179/08  
C08G 59/40  
C08G 73/10  
C09J 7/00  
C09J163/00

(21)Application number : 06-170924

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1994

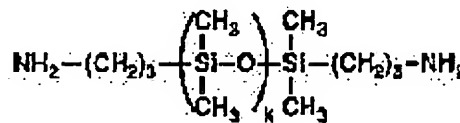
(72)Inventor : OKAAKE SHIYUUSAKU  
YOSHIDA TATSUHIRO

## (54) FILM ADHESIVE COMPOSITION HAVING IMPROVED PHYSICAL PROPERTY AT HIGH TEMPERATURE AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the adhesive useful as a mounting material for semiconductor, etc., having excellent heat resistance, bonding workability and reliability, containing a specific polyimide resin, a specific epoxy compound and a specific compound capable of being reacted with the epoxy compound in a specific ratio.

CONSTITUTION: This adhesive comprises (A) 100 pts.wt. of a polyimide resin obtained by a reacting (A1) a compound of formula I ((k) is 1-3) and (A2) another diamine with (A3) a tetracarboxylic acid dianhydride such as 4,4'-oxydiphthalic acid dianhydride in a ratio satisfying the equation  $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$  ((a) and (b) are the numbers of mols of components A1 and A2, respectively) and the equation  $0.96 \leq c/(a+b) \leq 1.04$  ((c) is the number of mols of the component A3) to provide a polyamic acid, reacting the components A1, A2 and A3 in a ratio satisfying the equation  $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$  ((d) and (e) are the numbers of mols of the components A1 and A2, respectively) and the equation  $0.92 \leq f/(d+e) \leq 1.10$  ((f) is the number of mols of the component A3) to give another polyamic acid, mixing the polyamic acids and imidating the mixture, (B) 5-100 pts.wt. of an epoxy compound containing two or more epoxy groups in the molecule and (C) 0.1-20 pts.wt. of a compound capable of being reacted with the component B.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

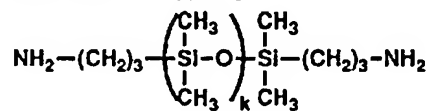
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物cモルを酸成分とし、かつ $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$ 、 $0.960 \leq c/(a+b) \leq 1.04$ の比で反応させたポリアミド酸Aと、式(1)で表されるシリコンジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無\*

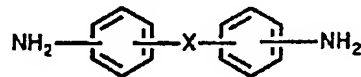
(1)



(k: 1~13の整数)

【請求項2】 成分(A)のポリイミド樹脂において、ポリアミド酸Aにおける他のジアミンが式(2)で表される1種類又は2種類以上のジアミンhモルと式(3)で表される1種類又は2種類以上のジアミンiモルであり、ポリアミド酸Bにおける他のジアミンが式(2)で※

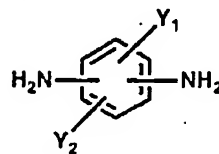
(2)



X= 2価の有機基

【化3】

(3)

 $\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}$ , アルキル基

【請求項3】 (A) 式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物cモルを酸成分とし、かつ $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$ 、 $0.960 \leq c/(a+b) \leq 1.04$ の比で反応させたポリアミド酸Aと、式(1)で表されるシリコンジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカ

\* 水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物fモルを酸成分とし、かつ $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$ 、 $0.920 \leq f/(d+e) \leq 1.10$ の比で反応させたポリアミド酸Bとを、 $0.12 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$ の割合で混合しイミド化した、有機溶剤に可溶で、ガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、(B) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5~100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1~20重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする、高温時の物性が改良されたフィルム接着剤。

【化1】

※ 表される1種類又は2種類以上のジアミンjモルと式(3)で表される1種類又は2種類以上のジアミンkモルであり、かつ $0.1 \leq (h+j)/(i+k) \leq 10$ である請求項1記載の高温時の物性が改良されたフィルム接着剤。

【化2】

ルボン酸二無水物fモルを酸成分とし、かつ $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$ 、 $0.920 \leq f/(d+e) \leq 1.10$ の比で反応させたポリアミド酸Bとを、 $0.12 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$ の割合で混合しイミド化した、有機溶剤に可溶で、ガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部に対して、(B) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5~100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1~20重量部とを主たる成分として含有する樹脂組成物の溶液を、支持体の片面又は両面に流延成形することを特徴とする高温時の物性が改良されたフィルム接着剤の製造方法。

【請求項4】 成分(A)のポリイミド樹脂において、

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34967

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E			
C 0 8 G 59/40	N K A			
73/10	N T F			
C 0 9 J 7/00	J H L			
163/00	J F P			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-170924

(22) 出願日 平成6年(1994)7月22日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 岡明 周作

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 吉田 達弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 高温時の物性が改良されたフィルム接着剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 (A) 低シリコン含量のポリアミド酸と高シリコン含量のポリアミド酸とを熔融状態で混合した後、イミド化することによって得られる、有機溶剤に可溶で、ガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、(B) 一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5~100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1~20重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする耐熱性フィルム接着剤及びその製造方法。

【効果】 耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。マイクロエレクトロニクス材料、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

ポリアミド酸Aにおける他のジアミンが式(2)で表される1種類又は2種類以上のジアミンhモルと式(3)で表される1種類又は2種類以上のジアミンiモルであり、ポリアミド酸Bにおける他のジアミンが式(2)で表される1種類又は2種類以上のジアミンjモルと式(3)で表される1種類又は2種類以上のジアミンkモルであり、かつ  $0.1 \leq (h+j)/(i+k) \leq 10$  である請求項3記載の高温時の物性が改良されたフィルム接着剤の製造方法。

【請求項5】 沸点が200℃以下である有機溶剤を使用して支持体の上に流延成形、乾燥後、支持体から剥離して得る請求項3又は4記載の高温時の物性が改良されたフィルム接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性と低温加工性を併せもち、エレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着性に優れたフィルム接着剤と、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体チップが高機能大容量化によって大型化する一方、パッケージの大きさはプリント回路設計上の制約、電子機器小型化の要求などから従来と変わらない、あるいはむしろ小さな外形を要求されている。この傾向に対応して、半導体チップの高密度化と高密度実装に対応した新しい実装方式が幾つか提案されている。一つはメモリー素子に提案されているダイ・パッドのないリードフレームの上にチップを載せるCOL(チップ・オン・リード)構造と、その発展形であるチップの上にリードを載せるLOC(リード・オン・チップ)構造である。一方、論理素子には電源、グランドを別フレームにし、さらに放熱のための金属プレートが多層化した多層リードフレーム構造がある。これらによるとチップ内配線やワイヤー・ボンディングの合理化、配線短縮による信号高速化、消費電力の増大に伴って発生する熱の放散等と素子サイズの小型化を図ることができる。

【0003】この新しい実装形態では、半導体チップとリードフレーム、リードフレームとプレート、リードフレーム同士など同種異種材質の接着界面が存在し、その接着信頼性が素子の信頼性に非常に大きな影響を与える。素子組立作業時の工程温度に耐える信頼性は勿論のこと、吸湿時、湿熱時などの接着信頼性である。さらに接着作業性も重要な項目である。

【0004】従来、これらの接着にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されていた。エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴム-フェノール樹脂系の熱硬化性樹脂が接着剤として使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に高温長時間を必要とし生産性が悪い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生

しリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たしているとは言い難く、満足できる材料が見当たらない。新しい実装形態に適した接着剤の開発が求められている。その一つの方法としてポリイミド樹脂を用いたホットメルト型のフィルム接着剤が挙げられる(特開平5-105850, 112760, 112761号 公報参照)。ホットメルトタイプの接着剤であれば、短時間に被着体に熱圧着することが可能であり、接着後の加熱硬化工程が必要でなくなり、生産性、信頼性の向上に大きく寄与すると考えられる。しかしながら、ホットメルト型であるがため接着剤樹脂のガラス転移温度が高いと加工に非常に高温を要し、被着材に熱損傷を与える恐れが大きい。一方、低温加工性を付与するためガラス転移温度を下げると耐熱性が下がり、よって信頼性が低下するという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温短時間で接着可能でかつ耐熱性に優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂にエポキシ化合物及び該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加すると、上記課題を解決することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス転移温度が350℃以下の、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂100重量部と、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5〜100重量部と、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1〜20重量部とを主たる接着樹脂成分とする高温時の物性が改良されたフィルム接着剤及びその製造方法に関する。

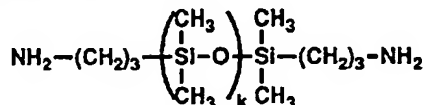
【0007】本発明の接着剤樹脂の必須成分である成分(A)ポリイミド樹脂は、低シリコン含量のポリアミド酸と高シリコン含量のポリアミド酸を溶液状態で混合した後、イミド化することによって得ることを特徴とする。これは、2種類のポリアミド酸を混合して得た混合ポリイミド樹脂において、耐熱性、特に熱時の優れた機械強度を低シリコン含量ポリアミド酸由来の部分に、低吸水性、接着性などのシリコン変性の優れた特性を高シリコン含量ポリアミド酸由来の部分に担わせることによってトレードオフの特性を実現することに特徴がある。さらに、アミド酸状態で混合後イミド化することによって二成分の分離を防ぎ溶媒可溶性を得ることが可能となる。

【0008】さらに詳しく述べると、式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水

5

物cモルを酸成分とする  $0.02 \leq a / (a + b) \leq 0.10$   
 であつ  $0.960 \leq c / (a + b) \leq 1.04$  である低シリ  
 コーン含量のポリアミド酸Aと、式(1)で表される  
 シリコングジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン  
 成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-  
 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び3,3',4,4'-  
 ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ば  
 れた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物\*

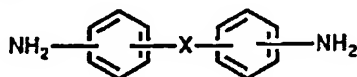
(1)



(式中、k = 1~13の整数)

【0010】さらに、より好ましくはポリアミド酸Aに  
 おいて、シリコングジアミンと併用する他のジアミン成  
 分が、式(2)で表される1種類又は2種類以上のジア  
 ミンhモルと式(3)で表される1種類又は2種類以上  
 のジアミンiモルであり、ポリアミド酸Bにおいて、シ  
 リコングジアミンと併用する他のジアミン成分が、式 \*

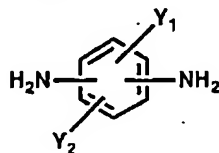
(2)



X = 2 価の有機基

【0012】

(3)



$\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}$ , アルキル基

【0013】本発明で使用するテトラカルボン酸二無水  
 物は、溶媒可溶性と耐熱性の両立の観点から4,4'-オキ  
 シジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカ  
 ルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカ  
 ルボン酸二無水物を使用することが好ましい。これらの  
 テトラカルボン酸二無水物は単独で、あるいは2種類以  
 上を併用しても良い。また、混合する二種類のポリアミ  
 ド酸を構成するテトラカルボン酸二無水物及びその構成  
 モル比は同一であっても異なっても良い。

【0014】本発明で使用する式(1)で表されるシリ  
 コングジアミンは、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリ  
 ジメチルシロキサンなどであつて、k = 1~13が好ま  
 しく、特にkの値が4~10の範囲が、ガラス転移温  
 度、接着性、耐熱性の点から好ましい。またk = 1と上  
 記k = 4~10のものをブレンドして用いることは特に  
 接着性を重視する用途では好ましい。

【0015】一般式(2)で表されるジアミンは、2,2-

6

\* fモルを酸成分とする  $0.20 \leq d / (d + e) \leq 0.70$   
 であつ  $0.920 \leq f / (d + e) \leq 1.10$  である高シリ  
 コーン含量のポリアミド酸Bとを溶液状態で  $0.12 \leq$   
 $(a + d) / (a + b + d + e) \leq 0.50$  となるように  
 混合した後、イミド化することによって製造することを  
 特徴とするポリイミド樹脂である。

【0009】

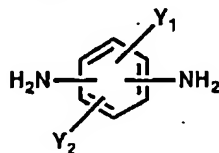
【化1】

※(2)で表される1種類又は2種類以上のジアミンjモ  
 ルと式(3)で表される1種類又は2種類以上のジアミ  
 ンkモルであり、かつ  $0.1 \leq (h + j) / (i + k)$   
 $\leq 10$  であることを特徴とするポリイミド樹脂である。

【0011】

【化2】

★ ★ 【化3】



$\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}$ , アルキル基

ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-  
 ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロ  
 プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオ  
 ロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルス  
 ルフォン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスル  
 フオン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-  
 ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミ  
 ノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキ  
 シ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-  
 -ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニ  
 ルスルフォン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、  
 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-アミ  
 ノフェノキシ)ビフェニルなどである。中でも接着性を重  
 視する応用分野ではアミノフェノキシ構造を持つジアミ  
 ンが好ましい。

【0016】一般式(3)で表されるジアミンは、 $\alpha$ -フ  
 エニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレ

ンジアミン、及びそれらのモノアルキル、ジアルキル核置換体である。特に耐熱性を重視する場合にはp-フェニレンジアミン骨格のジアミンが好ましい。式(2)及び(3)で表されるジアミンの量比  $(h+j)/(i+k)$  は、可溶性、耐熱性、接着性などの加工性のバランスから  $0.1 \leq (h+j)/(i+k) \leq 10$  の範囲にあることが望ましい。この範囲をはずれると、溶媒可溶性が失われる、耐熱性向上の効果が認められないなど好ましくない。

【0017】これらジアミン、酸の構成モル比は、低シリコン含量のポリアミド酸においては、 $0.02 \leq a/(a+b) \leq 0.10$  かつ  $0.960 \leq c/(a+b) \leq 1.04$  でなければならない。シリコンジアミンのモル比が0.02未満であるときは得られる混合ポリアミド樹脂の溶媒可溶性の特徴が失われ、0.10を越えると得られる混合ポリアミド樹脂の耐熱性が低下するため好ましくない。また酸/アミンのモル比が上記の範囲からはずれると、得られるポリアミド樹脂の分子量が低下するため機械強度を担うという目的が達成されず好ましくない。

【0018】高シリコン含量のポリアミド酸においては、 $0.20 \leq d/(d+e) \leq 0.70$  かつ  $0.920 \leq f/(d+e) \leq 1.10$  でなければならない。シリコンジアミンのモル比が0.20未満であると得られる混合ポリアミド樹脂においてシリコン変性の優れた特性を発現することが不可能となり、0.70を越えると得られる混合ポリアミド樹脂の機械強度著しく低下するため好ましくない。また酸/アミンのモル比が上記の範囲からはずれると得られるポリアミド樹脂の分子量が低下するため、混合ポリアミド樹脂の耐熱性が著しく低下するため好ましくない。

【0019】さらに、二つのポリアミド酸を全体のシリコンジアミンのモル比が  $0.12 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$ 、より好ましくは  $0.20 \leq (a+d)/(a+b+d+e) \leq 0.50$  となるよう混合することが好ましい。量比は上記範囲内にあることが重要で、シリコンジアミンのモル比が0.12未満であるとシリコン変性の優れた特徴である低吸水性、可溶性、接着性などの特徴が現れず、0.50を越えると高温時の機械強度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。

【0020】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比  $r$  が

$$0.900 \leq r \leq 1.060$$

より好ましくは、

$$0.975 \leq r \leq 1.025$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、 $r = [\text{全酸成分の当量数}] / [\text{全アミン成分の当量数}]$  である。 $r$  が0.900未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.06を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【0021】本発明においてポリアミド樹脂の分子量制御のためジカルボン酸無水物あるいはモノアミンを添加することは、上述の酸/アミンモル比の範囲であれば特にこれを妨げない。

【0022】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグライム、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン(1,4-DO)などである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0023】このようにして得たポリアミック酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリアミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 $\beta$ -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0024】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起り水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0025】本発明では、得られたポリアミド溶液にそのままエポキシ化合物や該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加し、樹脂ワニス进行调整し支持体に塗布しても良いが、該ポリアミド溶液を貧溶

媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製することが好ましい。精製、乾燥したポリイミド樹脂及びエポキシ化合物や該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を有機溶剤に溶解して塗布ワニスとする。この時使用する溶剤は反応溶媒と同じでも良いが、塗布乾燥工程の作業性を考え沸点の低い、好ましくは沸点が200℃以下の溶剤を選択することが好ましい。200℃以下の溶剤として、本発明ではケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを、エーテル系溶剤として、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを、アミド系溶剤として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0026】本発明の接着剤樹脂において使用する成分(B)エポキシ化合物は、少なくとも1分子中に2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0027】前記エポキシ化合物の配合量は成分(A)ポリイミド樹脂100重量部に対して5~100重量部、特に10~70重量部の範囲にあることが好ましい。5重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物を添加し、樹脂組成物の軟化温度を下げ低温加工性をあげるという効果が現れにくく、100重量部をこえるとポリイミド樹脂の耐熱性を損なうこととなり好ましくない。

【0028】本発明の接着剤樹脂において使用する成分(C)該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物は、成分(A)のポリイミド樹脂や成分(B)のエポキシ化合物との相溶性、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えばレゾール、ノボラック、アミノ化合物等が挙げられる。成分(C)の配合割合は成分(A)のポリイミド樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部未満では、高温時の樹脂の弾性率が低下している時の樹脂フローの制御が困難であり、また当該樹脂組成物を接着用途に用いる場合、被着材との密着性を向上させる効果が現れない。20重量部をこえると樹脂組成物の耐熱性を損ない、好ましくない。

【0029】本発明の耐熱性樹脂組成物にはその加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填材が配合されていても良い。

【0030】樹脂ワニスには表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を

調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0031】本発明において樹脂ワニスをフィルム接着剤とするには、樹脂ワニスを流延あるいは塗布して得られ、例えば耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面又は両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤としたり、ロール、金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離してフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができる。

【0032】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可燃性に富み取り扱い易いこと、本発明の樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特にガラス転移温度350℃以上のポリイミド樹脂は、塗布ワニスを乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0033】樹脂ワニスの塗布・乾燥は、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。

【0034】本発明のフィルム接着剤の使用方法是特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0035】

【作用】本発明のフィルム接着剤は、式(1)で表されるシリコンジアミンaモルと他のジアミンbモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物cモルを酸成分とし、かつ $0.02 \leq a / (a + b) \leq 0.1$ 、 $0.960 \leq c / (a + b) \leq 1.04$ の比で反応させたポリアミド酸Aと、式(1)で表されるシリコンジアミンdモルと他のジアミンeモルをアミン成分とし、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類又は2種類以上のテトラカルボン酸二無水物fモルを酸成分とし、かつ $0.20 \leq d / (d + e) \leq 0.70$ 、 $0.920 \leq f / (d + e) \leq 1.10$ の比で反応させたポリアミド酸Bとを、 $0.12 \leq (a + d) / (a + b + d + e) \leq 0.50$ の割合で混合しイミド化した、有機溶剤に可溶で、ガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部に対して、(B)1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物5~100重量部と、(C)該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1~20重量部とを

主たる成分として含有していることを特徴とする。この樹脂の見かけ上のガラス転移温度は、主成分のポリイミド樹脂のガラス転移温度より低下し低温加工性が向上する。一方、ガラス転移温度より高温域での接着力は該ポリイミド樹脂より向上し、IRリフローなどの熱衝撃を与えても剥離が認められないなどの、高温域での物性が向上する。この特異な現象に対する詳細な機構は未だ明らかではない部分もあるが、エポキシ化合物と該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物が反応した低分子量の生成物は、特定構造のポリイミド樹脂に対して可塑剤として作用し、該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低温域での弾性率を低下せしめ、よって接着性、加工性など低温での作業性の向上をもたらす。一方、ガラス転移温度より高温域では、その与えられた熱によって三次元網目構造が形成され、ポリイミド樹脂の流動性を低下せしめ、よって該ポリイミド樹脂の耐熱性を維持あるいは向上せしめると考えられる。以上の機構によって低温加工性と高温時の耐熱信頼性の両立がはかれる。また、化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると極めて短時間に接着可能である。テープ状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものに行うことができる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

【実施例】

(ポリイミド樹脂PI-1の合成)

(1) ポリアミド酸Aの調製 … 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したNMP 213gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP) 25.4519g (0.0620モル)と2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン(DPX) 4.2221g (0.0310モル)と $\alpha,\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS) 5.8590g (平均分子量837、0.0070モル、)を投入し、系を60°Cに加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5°Cに冷却し、4,4'-オキシジフタル酸二無水物 31.0222g (0.1000モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。この間フラスコは5°Cに保った。

【0037】(2) ポリアミド酸Bの調製 … ポリア

ミド酸Aと同様に、NMP 303.6gを窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 11.4944g (0.0280モル)と2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン 1.9067g (0.0140モル)と $\alpha,\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン 48.5460g (平均分子量837、0.0580モル)を投入し、系を60°Cに加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5°Cに冷却し、4,4'-オキシジフタル酸二無水物 31.0222g (0.1000モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けた。この間フラスコは5°Cに保った。

【0038】(3) ポリイミド樹脂の調製 … ポリアミド酸Aとポリアミド酸Bを同重量秤量してフラスコに入れる。この時の平均シリコーンジアミン量は全アミン成分に対し32.5モル%である。窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にキシレンを添加した。氷水浴から油浴に替えて系を加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80°Cで12時間減圧乾燥して固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 $\mu$ mの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 $\mu$ mの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ  $b = h + i$ 、 $a / (a + b) = 0.07$ 、 $c / (a + b) = 1$ 、 $e = j + k$ 、 $d / (d + e) = 0.58$ 、 $(h + j) / (i + k) = 2$ 、 $g / (d + e) = 1$ 、 $(a + d) / (a + b + d + e) = 0.325$ である。このようにして得たポリイミド樹脂は、ジメチルホルムアミド(DMF)、1,4-ジオキササン(1,4-DO)、テトラヒドロフラン(THF)に良く溶解することが確かめられた。ガラス転移温度が166°C、引張り弾性率が215kgf/mm<sup>2</sup>であった。

【0039】(ポリイミド樹脂PI-2の合成) 前記のポリイミド樹脂PI-1の合成と同様にしてポリイミド樹脂PI-2を得た。これらのポリイミド樹脂について得られた評価結果を第1表に示す。

【0040】

【表1】



表 1

項目	PI-1		PI-2	
モノマ	ジアミンA	ジアミンB	ジアミンA	ジアミンB
BAPP	62	28		
APB			55	30
DPX	31	14	37	20
APPS	7	58	8	50
ODPA	100	100	30	27.5
BPDA			72.5	70
モル比				
a/(a+b)	0.07		0.08	
c/(a+b)	1.00		1.025	
d/(d+e)		0.58		0.50
f/(d+e)		1.00		0.975
混合後モル比				
(h+j)/(i+k)	2.0		1.49	
(a+d)/(a+b+d+e)	0.325		0.29	
溶解性 (Sは溶剤に溶解することを示す)	DMF	S	S	
	1,4-D0	S	S	
	THF	S	S	
ガラス転移温度	166		142	
引張り弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	215		198	
伸び率 (%)	4.72		5.28	
引張り強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	6.77		6.54	
ヤング率	@30℃ GPa	1.52	1.62	
	@250℃ MPa	<0.5	0.64	

【0041】モノマーの欄のAPB、BPDAは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ表す。

【0042】溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。

#### 【0043】(実施例1)

(塗布ワニスの調整) ガラス製フラスコにポリイミド樹脂PI-1を100gとDMF 355gを入れ、室温で充分に攪拌しポリイミドを完全に溶解させる。均一に溶解した後、ビスフェノールA型エポキシ化合物(エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製) 40gを加え室温にて2時間攪拌した。その後均一に溶解していることを確認して、レゾール樹脂(PR-50781、住友デュレズ(株)製) 5gを攪拌しながら徐々に加えた。引き続き2時間攪拌し耐熱性樹脂溶液を調製した。この溶液組成物は、室温にて10日間放置してもゲル化せず均一な溶液の状態のままであった。

【0044】(耐熱性フィルム接着剤の製造) 前記のワニスをリバースロールコーターでポリイミドフィルム(商品名ユービレックスSGA、厚み50μm、宇部興産(株)製)の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30μmの接着テープを得た。乾燥温度は最高200℃で乾燥時間15分であった。この接着テープを42アロイのプレートに熱圧着して試験片を作製し(250℃2秒間熱圧着し、圧を開放後250℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4kgf/cm<sup>2</sup>であった。)、引張り試験機にて180度ピール強度を測定した結果を表2に示す。接着強度は常態及びプレッシャークッカー(125℃、48時間、飽和100%)で処理した後の室温及び240℃での180度ピール強度を測定したものである(引張り速度50mm/min)。試験片の破断面は接着剤樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0045】(実施例2) 実施例1のワニスをリバースロールコーターで二軸延伸ポリエステルフィルム(商品名ダイヤホイル、厚さ50μm、三菱レーヨン(株)製)に塗布し、乾燥後ポリエステルフィルムから剥離し、30

μm厚みの支持体なしの均一な単層フィルム接着剤を得た。剥離は容易で特に支障はなかった。実施例1と同様に42アロイに接着した結果を表2に示す。

【0046】（実施例3～5）実施例1及び2と同様に\*

\*して、表2に示す配合にて塗布ワニスを調整しフィルム接着剤を得た。得られた評価結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

表 2

配合		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)成分	(※1)	PI-1		PI-1	PI-2	PI-2
配合量	g	100		100	100	100
(B)成分	(※2)	エポキシ828		YX-4000H	EOCN-1020	YX-4000H
配合量	g	40		20	50	20
(C)成分	(※3)	PR-50781		PR-175	PR-53647	PR-22193
配合量	g	5.0		5.0	1.0	5.0
特性						
溶解性	DMF	S		S	S	S
	1,4-D O	S		S	S	S
	THF	S		S	S	S
ガラス転移温度 ℃		144		155	112	127
引張り特性	弾性率 kgf/cm <sup>2</sup>	186		201	161	191
	伸び %	5.98		5.46	6.90	6.12
	強さ kgf/mm <sup>2</sup>	6.38		6.96	6.90	6.48
ヤング率	@30℃ GPa	1.55		1.28	2.01	1.68
	@250℃ MPa	2.28		2.54	1.56	1.99
フィルム接着剤						
塗布支持体		ユービレックス	ダイキセル	ユービレックス	ユービレックス	ダイキセル
42アロイの 接着強度 kgf/cm	常態	2.43	1.66	2.80	1.80	1.45*
	PC後 80℃	1.82	1.34	2.22	2.12	1.22*
	PC後 240℃	0.98	0.78*	0.72	0.99	0.68*

(\*) フィルム接着剤破断時の接着強度を示す。

(※1)成分 (A) : ポリイミド樹脂

(※2)成分 (B) : エポキシ化合物

(※3)成分 (C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0048】溶解性の欄のSは、該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。使用する成分(B)エポキシ化合物について、YX-4000Hはビフェニル型エポキシ化合物エビコートYX-4000H、油化シェルエポキシ(株)製、EOCN-1020はフェノールノボラック型エポキシ化合物EOCN-1020、日本化薬(株)製をそれぞれ示している。使用する成分(C)について、PR-5078

1、175、53647、22193は住友デュレズ(株)製を使用した。

【0049】（比較例1、2）ポリイミド樹脂PI-1及びPI-2をポリイミドフィルム（ユービレックス）の片面に塗布し、フィルム接着剤を得た。42アロイとの接着強度を実施例と同様にして測定し、その結果を表3に示した。

【0050】

【表3】

表 3

配合		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)成分	(*1)	PI-1	PI-2	PI-1	PI-1
配合量	g	100	100	100	100
(B)成分	(*2)	—	—	—	エポ-1828
配合量	g	—	—	—	20
(C)成分	(*3)	—	—	PR-50781	—
配合量	g	—	—	20	—
4270化の 接着強度 kgf/cm	常温	2.71	2.43	1.88	2.25
	PC後 80T	2.10	1.98	1.75	1.78
	PC後 240℃	0.36	0.20	0.18	0.23

(\*1)成分(A) : ポリイミド樹脂

(\*2)成分(B) : エポキシ化合物

(\*3)成分(C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0051】(比較例3) ポリイミド樹脂PI-1、100gとPR-50781、20gのみで調整した樹脂から得た接着テープの接着強度を実施例と同様にして測定し、その結果を表3に示した。

【0052】(比較例4) ポリイミド樹脂PI-1、100gとエポコート828、20gのみで調整した樹脂から得た接着テープの接着強度を実施例と同様にして測定し、その結果を表3に示した。

【0053】表2、3の結果から、比較例の接着テープの、プレッシャークッカーで処理した後の熱時強度は、実施例の樹脂組成物から得たテープのそれに比べて著しく低下している。以上の実施例から本発明により、吸湿熱時の接着強度が大きく低下することを防ぐことができ

耐熱性と成形加工性に優れたフィルム接着剤を得られることが示される。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と成形加工性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。低沸点溶媒に可溶であるため残留溶媒をほぼ完璧になくすることが可能で、また既にイミド化されているため、加工時にイミド化のための高温過程が不要で水分の発生も無い。またタックのないフィルムとして使用することができるので連続作業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。